

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月 2日

出願番号

Application Number:

特願2002-256481

[ST.10/C]:

[JP 2002-256481]

出願人

Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044985



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2489357

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 高林 敏行

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

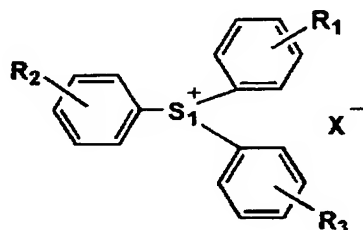
【発明の名称】 活性光線硬化型組成物、活性光線硬化型インクとそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

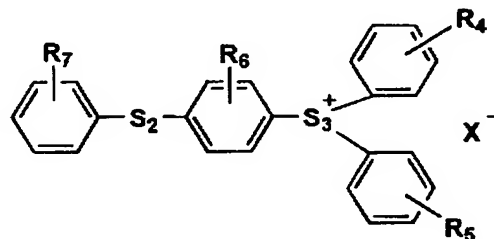
【請求項 1】 光酸発生剤が、下記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも 1 種であることを特徴とする活性光線硬化型組成物。

【化 1】

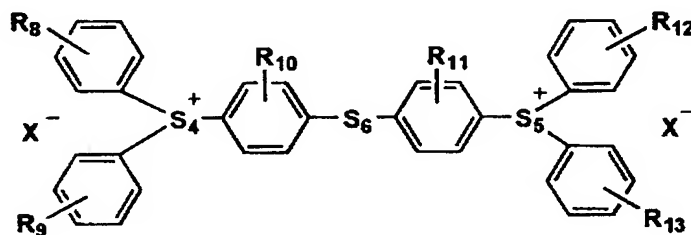
一般式〔I〕



一般式〔II〕



一般式〔III〕



〔式中、 $R_1 \sim R_{13}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_4 \sim R_7$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_8 \sim R_{13}$ が同時に水素原子を表すことはない。 S_1 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、 S_3 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、及び S_4 、 S_5 原子と隣接C原子との結合距離の最大値が、いずれも0.1686～0.1750nmである。Xは、非求核性のアニオン残基を表す。〕

【請求項 2】 光重合性モノマーとして、少なくとも 1 種のオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の活性光線硬化型組成

物。

【請求項 3】 光重合性モノマーとして、少なくとも 1 種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の活性光線硬化型組成物。

【請求項 4】 光重合性モノマーとして、少なくとも 1 種のオキセタン環を有する化合物を 6 0 ～ 9 5 質量%、少なくとも 1 種のオキシラン基を有する化合物を 5 ～ 4 0 質量%、少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物 0 ～ 4 0 質量%とを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型組成物。

【請求項 5】 光重合性モノマーとして、オキセタン環を 1 個有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を 2 個以上有する多官能オキセタン化合物とを併用することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型組成物。

【請求項 6】 2 5 ℃における粘度が 7 ～ 5 0 m P a ・ s であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型組成物が、顔料を含有することを特徴とする活性光線硬化型インク。

【請求項 8】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 7 に記載の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクが着弾した後、0 . 0 0 1 ～ 2 . 0 秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 7 に記載の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2 ～ 2 0 μ m であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 0】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 7 に記載の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2 ～ 1 5 p l であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 1】 請求項 8 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インク及び記録ヘッドを 3 5 ～ 1 0 0 ℃ に加熱した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、あらゆる記録材料に、様々な印字環境下においても、高精細な画像を安定に再現できる活性光線硬化型組成物、活性光線硬化型インクとそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成出来るため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なドットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性等を改善したインク及びインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢などを飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てが揃って初めて達成されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶溶剤系インクジェット方式や、記録後紫外線（UV）光により架橋させる UV インクジェット方式などである。

【 0 0 0 4 】

中でも、UV インクジェット方式は、溶溶剤系インクジェット方式に比べ比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い記録媒体への記録が出来る点

で、近年注目されつつあり、例えば、特公平 5 - 5 4 6 6 7 号、特開平 6 - 2 0 0 2 0 4 号、特表 2 0 0 0 - 5 0 4 7 7 8 において、紫外線硬化型インクジェットインクが開示されている。

【0 0 0 5】

しかしながら、これらのインクを用いたとしても、記録材料の種類や作業環境によって、着弾後のドット径が大きく変化してしまい、すべての記録材料に対して、高精細な画像を形成することは不可能である。

【0 0 0 6】

一方、紫外線硬化型インクジェット用インクにおいて、開始剤として、スルホニウム塩を用いることが知られている（例えば、特許文献 1 を参照。）。しかしながら、これらのスルホニウム塩開始剤を用いた紫外線硬化型インクでは、以下のような問題点を有している。

【0 0 0 7】

すなわち、この紫外線硬化型インクとしては、アクリル系組成物を中心としたラジカル重合型紫外線硬化型インクとカチオン重合型紫外線硬化型インクがあるが、ラジカル重合型紫外線硬化型インクは、その重合メカニズム上、酸素が介在した環境では酸素阻害作用を受けるため硬化性が落ちる問題がある。一方、カチオン重合型紫外線硬化型インクは、酸素阻害作用をうけることがないが、重合反応の性質上、分子レベルの水分（湿度）の影響を受けやすいといった問題がある。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 1 8 6 0 7 1 号公報（第 4 ～ 第 7 頁）

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、様々な印字環境下においても、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができる活性光線硬化型組成物、活性光線硬化型インクとそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0011】

1. 光酸発生剤が、前記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることを特徴とする活性光線硬化型組成物。

【0012】

2. 光重合性モノマーとして、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする前記1項に記載の活性光線硬化型組成物。

【0013】

3. 光重合性モノマーとして、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする前記1または2項に記載の活性光線硬化型組成物。

【0014】

4. 光重合性モノマーとして、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物を60～95質量%、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を5～40質量%、少なくとも1種のビニルエーテル化合物0～40質量%とを含有することを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型組成物。

【0015】

5. 光重合性モノマーとして、オキセタン環を1個有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を2個以上有する多官能オキセタン化合物とを併用することを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型組成物。

【0016】

6. 25℃における粘度が7～50 mPa・sであることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型組成物。

【0017】

7. 前記1～6項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型組成物が、顔料を含有することを特徴とする活性光線硬化型インク。

【0018】

8. インクジェット記録ヘッドより、前記7項に記載の活性光線硬化型インク

を記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクが着弾した後、0.001～2.0秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

【0019】

9. インクジェット記録ヘッドより、前記7項に記載の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2～20 μ mであることを特徴とする画像形成方法。

【0020】

10. インクジェット記録ヘッドより、前記7項に記載の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2～15p1であることを特徴とする画像形成方法。

【0021】

11. 前記8～10項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インク及び記録ヘッドを35～100℃に加熱した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録装置。

【0022】

本発明者は、活性光線硬化型組成物において、少なくとも1種の前記一般式〔I〕～〔III〕で表されるスルホニウム塩を光酸発生剤として含有することにより、飛躍的に硬化性が改良され、硬化環境（温度、湿度）によらず良好な硬化性が得られることを見出し、本発明に至った次第である。

【0023】

特に、本発明の構成からなる活性光線硬化型組成物に顔料を含有させて、インクジェット用インクである活性光線硬化型インク（以下、単にインクともいう）として用いた場合、インクジェット記録をする上で重要な特性とされる吐出安定性が非常に良好で、かつ硬化環境に左右されずにインクが記録材料上に着弾した後のDot径の制御が容易にでき、再現性よく高画質な画像を形成することができる、画期的な構成である。

【0024】

以下、本発明を詳細に説明する。

はじめに、前記一般式〔I〕～〔III〕で表されるスルホニウム塩化合物について説明する。

【0025】

前記一般式〔I〕～〔III〕において、 $R_1 \sim R_{13}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_4 \sim R_7$ が同時に水素原子を表すことがなく、また $R_8 \sim R_{13}$ が同時に水素原子を表すことはない。

【0026】

$R_1 \sim R_{13}$ で表される置換基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

【0027】

Xは、非求核性のアニオン残基を表し、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $R_{14}COO$ 、 $R_{15}SO_3$ 、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 等を挙げることができる。ただし、 R_{14} および R_{15} は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を表す。この中でも、安全性の観点から、 $B(C_6F_5)_4$ 、 PF_6 が好ましい。

【0028】

本発明では、一般式〔I〕における S_1 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、一般式〔II〕における S_3 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、一般式

〔III〕における S_4 原子と隣接C原子との結合距離の最大値及び S_5 原子と隣接C原子との結合距離の最大値が、それぞれ0.1686～0.1750nmであることが特徴である。ここでいう「結合距離」は、WinMOPAC（富士通株式会社製）を用いて分子軌道計算法により算出される値である。

【0029】

結合距離が0.1686nmより小さいと硬化性が不十分であり、0.1750nmを越える化合物は結合が切れ易く、保存安定性に問題がある。

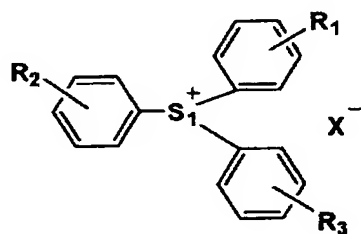
【0030】

次いで、一般式〔I〕～〔III〕で表されるスルホニウム塩化合物の具体例を、以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

【化2】

例示化合物(一般式〔I〕)



例示化合物 番号	R ₁	R ₂	R ₃	S-C結合距離 *1(nm)	X ⁻
1	-OCH ₃	-OCH ₃	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
2	-OCH ₃	-OCH ₃	-COF ₃	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
3	*2	*2	-COF ₃	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
4	-OCH ₃	-CF ₃	-CF ₃	0.1692	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
5	-CF ₃	-CF ₃	-CF ₃	0.1688	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
6	-tBu	-tBu	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
7	-iPro	-iPro	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻

【 0 0 3 2 】

【 化 3 】



【 0 0 3 3 】

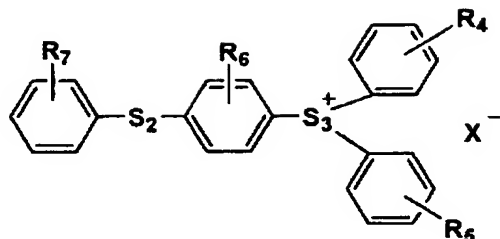
* 1 : S₁ 原子と隣接 C 原子との結合距離の最大値 (nm) を表す。

例示化合物 1 ~ 7 において、R₁ ~ R₃ の置換基はすべて p 位に置換している。

【 0 0 3 4 】

【化 4】

例示化合物(一般式〔II〕)



例示化合物 番号	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	S-C 結合距離 *3(nm)	X ⁻
8	-CF ₃	-CF ₃	H	H	0.1693	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
9	-CF ₃	-CF ₃	H	-CF ₃	0.1692	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
10	-CF ₃	-OCH ₃	H	H	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
11	-CF ₃	-CH ₃	H	H	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
12	-CF ₃	-iPro	H	H	0.1697	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
13	-CF ₃	-iPro	-OCH ₃	-iPro	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
14	-CF ₂ H	-CF ₂ H	-OCH ₃	-iPro	0.1690	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
15	-CF ₂ H	-CF ₂ H	-CH ₃	-iPro	0.1691	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
16	-CF ₃	-iPro	-CH ₂ CH ₃	-iPro	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
17	-CF ₃	-CH ₂ CH ₃	-CF ₃	-iPro	0.1693	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻

【0035】

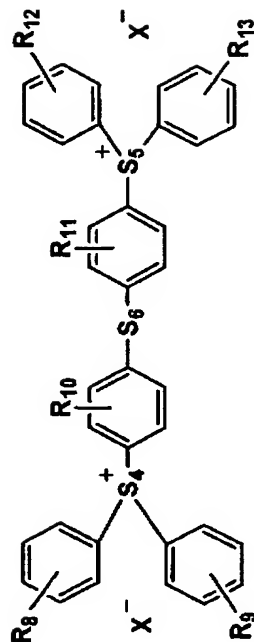
* 3 : S₃原子と隣接C原子との結合距離の最大値 (nm) を表す。

例示化合物 8 ~ 17 において、R₄、R₅、R₇の置換基はすべて p 位に置換している。また、R₆の置換基は、2 位に置換している。

【0036】

【化 5】

例示化合物(一般式 (III))



例示化合物 番号	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	S—C 結合距離 ×4 (nm)	X ⁻
18	—CF ₂ H	—CF ₂ H	—OCH ₃	H	—CF ₂ H	—CF ₂ H	0.1694	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
19	—CF ₃	—CH ₂ CH ₃	—CH ₂ CH ₃	H	—CF ₃	—CH ₂ CH ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
20	—CF ₃	—iPro	—CH ₂ CH ₃	H	—CF ₃	—iPro	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
21	—CF ₂ H	—CH ₂ CH ₃	—OCH ₃	H	—CF ₂ H	—CH ₂ CH ₃	0.1693	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
22	—CF ₂ H	—iPro	—CH ₂ CH ₃	H	—CF ₂ H	—iPro	0.1690	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻

【0 0 3 7】

*4: S_4 原子と隣接C原子との結合距離の最大値及び S_5 原子と隣接C原子との結合距離の最大値 (nm) を表す。

【0038】

上記各化合物は、例えば、Journal of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry, Vol 37, 4241-4254に記載の方法をはじめ、公知の方法で容易に合成することができる。

【0039】

本発明においては、上記説明した一般式〔I〕～〔III〕で表されるスルホニウム塩化合物と共に、公知の光酸発生剤を併せて用いることができる。

【0040】

併用することのできる光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

【0041】

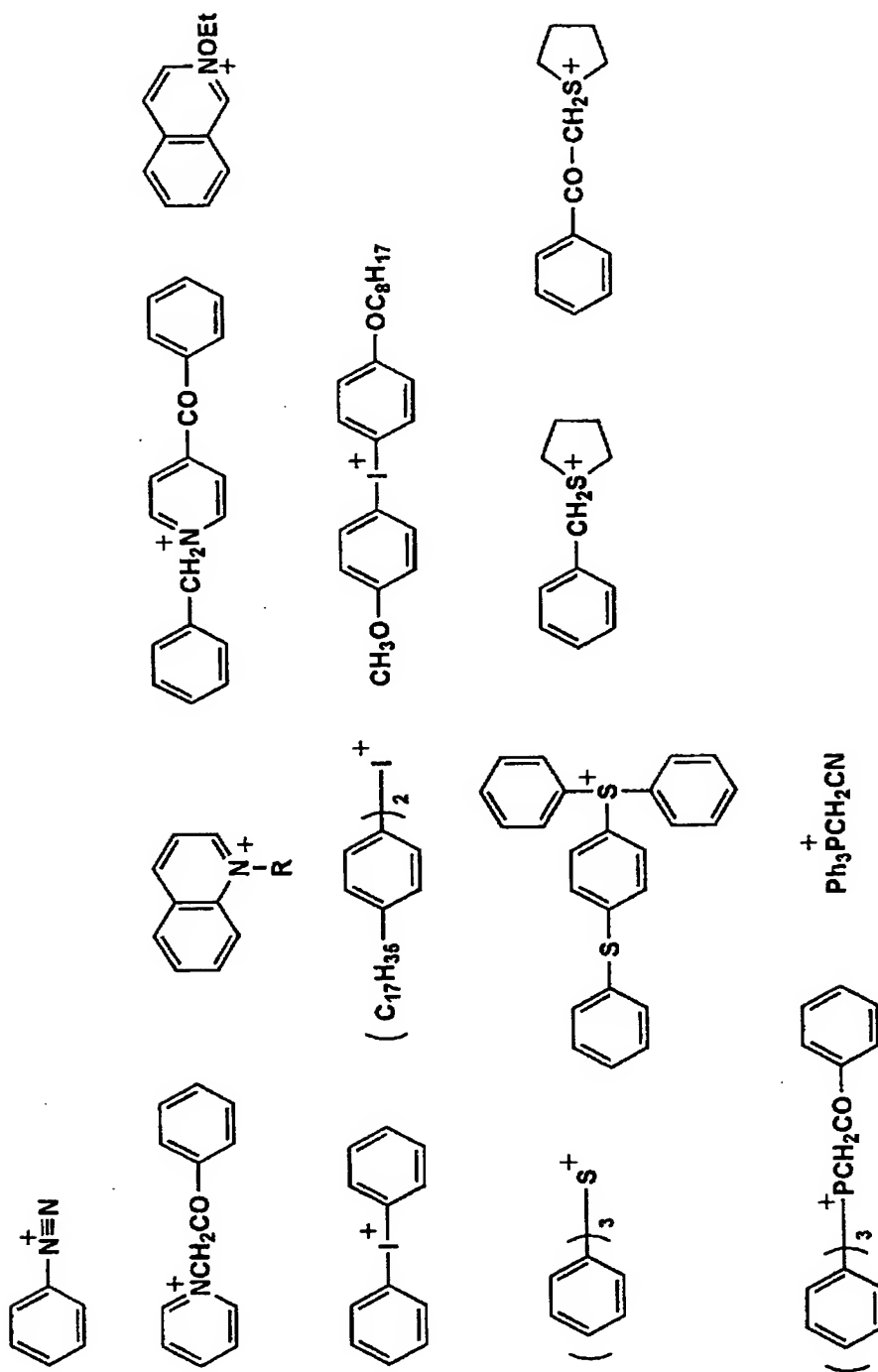
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

【0042】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【0043】

【化 6】



【0044】

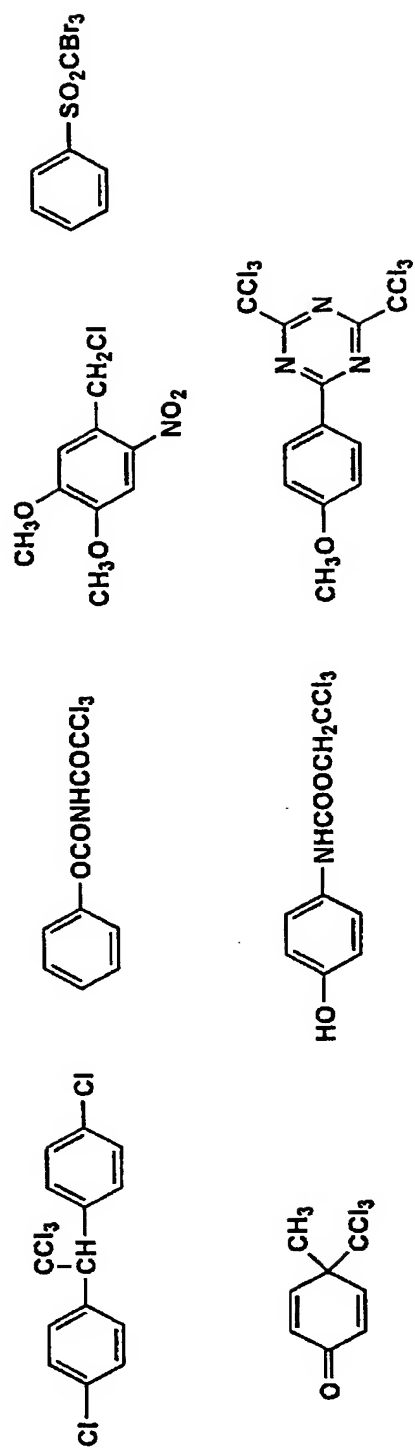
第 2 に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

【 0 0 4 5 】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【 0 0 4 7 】

【化 8】

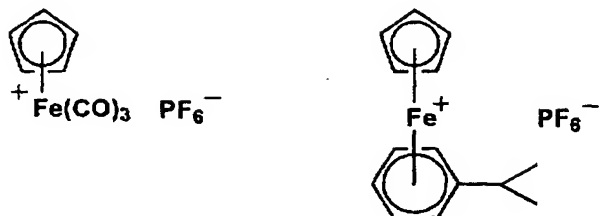


【 0 0 4 8 】

第 4 に、鉄アレン錯体を挙げる事ができる。

【 0 0 4 9 】

【 化 9 】



【 0 0 5 0 】

本発明のインクは、特開平 8 - 2 4 8 5 6 1 号、同 9 - 3 4 1 0 6 号をはじめとし、既に公知となっている活性光線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することが好ましい。酸増殖剤を用いることで、さらなる吐出安定性向上を可能とする。

【 0 0 5 1 】

本発明のインクにおいては、光重合性モノマーとして、少なくとも 1 種のオキセタン環を有する化合物を含むことが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明で用いることのできるオキセタン化合物としては、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 2 6、同 2 0 0 1 - 3 1 0 9 3 7 に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

【 0 0 5 3 】

また、オキセタン環を 1 個含有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を 2 個以上含有する多官能オキセタン化合物とを併用することが、硬化後の膜強度と記録材料への密着性を向上させる上で好ましい。ただし、オキセタン環を 5 個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を 1 ~ 4 個有する化合物が好ましい。

【 0 0 5 4 】

以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

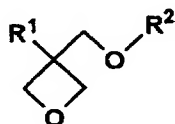
【 0 0 5 5 】

1 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (1) で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】

一般式(1)



【 0 0 5 7 】

一般式 (1) において、 R^1 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ～ 6 個の N-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用するこ

とが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

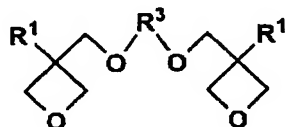
【0058】

2個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0059】

【化11】

一般式(2)



【0060】

一般式(2)において、 R^1 は、上記一般式(1)におけるそれと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

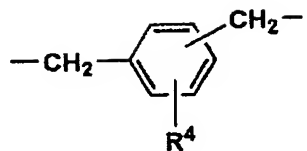
【0061】

また、 R^3 としては、下記一般式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【0062】

【化 1 2】

一般式(3)



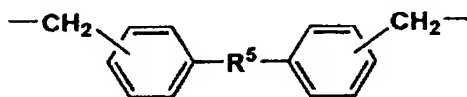
【0063】

一般式(3)において、 R^4 は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、またはカルバモイル基である。

【0064】

【化 1 3】

一般式(4)



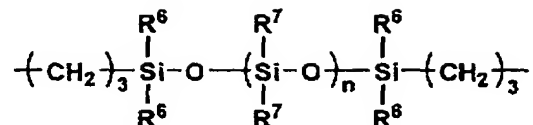
【0065】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_2$ を表す。

【0066】

【化 14】

一般式(5)



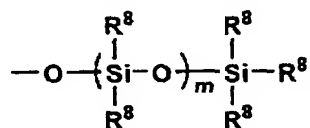
【0067】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0068】

【化 15】

一般式(6)



【0069】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0～100の整数である。

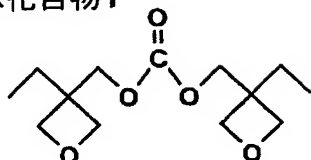
【0070】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

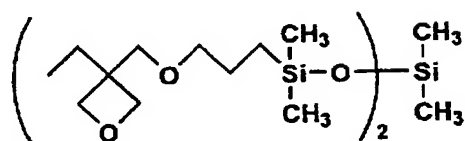
【0071】

【化 1 6】

例示化合物1



例示化合物2



【 0 0 7 2 】

例示化合物 1 は、前記一般式 (2) において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシル基である化合物である。また、例示化合物 2 は、前記一般式 (2) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式 (5) で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が 1 である化合物である。

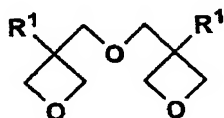
【 0 0 7 3 】

2 個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式 (7) で示される化合物がある。一般式 (7) において、 R^1 は、前記一般式 (1) の R^1 と同義である。

【 0 0 7 4 】

【化 1 7】

一般式(7)



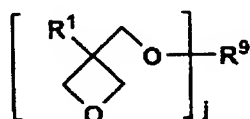
【 0 0 7 5 】

また、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式（8）で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

【 化 1 8 】

一般式(8)

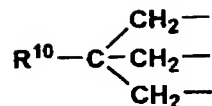


【 0 0 7 7 】

一般式（8）において、 R^1 は、前記一般式（1）における R^1 と同義である。 R^9 としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

【 0 0 7 8 】

A


$$\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{---} \\ \text{CH}_2\text{---} \\ \text{CH}_2\text{---} \end{matrix}$$
$$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p - \\ | \\ -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p - \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & & | & & | & & \\ -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{Si}- & \text{O}- & \text{Si}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- \\ & | & & | & & | & & | & \\ & \text{CH}_2 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2- & \end{array}$$

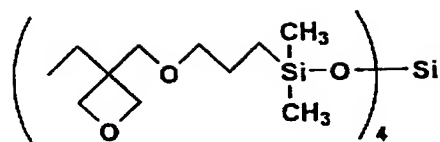
上記Aにおいて、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、 p は1～10の整数である。

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

出証特 2 0 0 3 - 3 0 4 4 9 8 5

【化 20】

例示化合物3



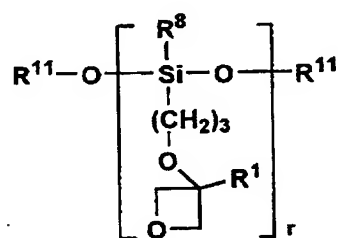
【0082】

さらに、上記説明した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

【0083】

【化 21】

一般式(9)



【0084】

一般式(9)において、 R^8 は前記一般式(6)の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1～4である。

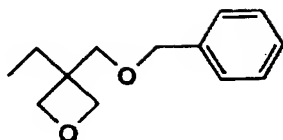
【0085】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

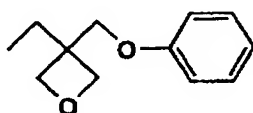
【0086】

【化 2 2】

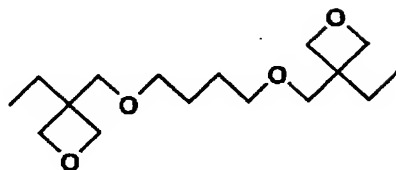
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6



【0 0 8 7】

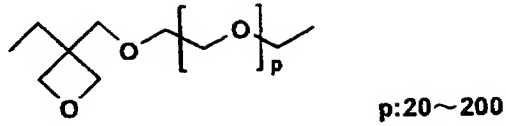
上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison,

J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する1～4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

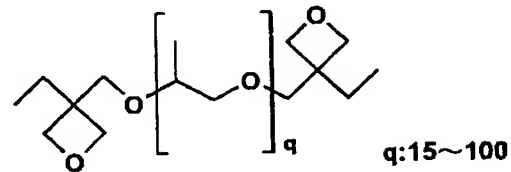
【0 0 8 8】

【化 2 3】

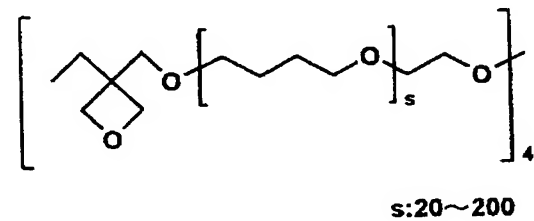
例示化合物7



例示化合物8



例示化合物9



【0 0 8 9】

また、本発明においては、更なる硬化性の向上のために、少なくとも1種のオキシラン環を有する化合物を含有することが好ましい。

【0 0 9 0】

本発明に係るオキシシラン環を有する化合物は、分子中に1個以上の下式で示されるオキシシラン環

【0 0 9 1】

【化 2 4】



【0092】

を有する化合物であり、通常、エポキシ樹脂として用いられているものは、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。

【0093】

具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシドおよび脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下エポキシドとは、モノマー又はそのオリゴマーを意味する。これら化合物は、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0094】

エポキシ化合物には、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシド等が挙げられる。

【0095】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0096】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0097】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエー

テル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 9 9 】

更に、本発明においてはあらゆる公知のビニルエーテル化合物を用いてもよい。

【 0 1 0 0 】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル- α -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0101】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0102】

上記光重合性モノマーの添加量として、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物60～95質量%、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物5～40質量%、少なくとも1種のビニルエーテル化合物0～40質量%とすることが好ましい。

【0103】

本発明の活性光線硬化型インクは、上述の活性光線硬化型組成物と共に、顔料を含有している。

【0104】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、
81、83、87、95、109、42、

C. I Pigment Orange-16、36、38、

C. I Pigment Red-5、22、38、48：1、48：2、4
8：4、49：1、53：1、57：1、63：1、144、146、185、
101、

C. I Pigment Violet-19、23、

C. I Pigment Blue-15：1、15：3、15：4、18、
60、27、29、

C. I Pigment Green-7、36、

C. I Pigment White-6、18、21、

C. I Pigment Black-7、

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル

印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

【 0 1 0 5 】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としては A v e c i a 社の S o l s p e r s e シリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 5 0 質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる照射線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤の V O C の問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【 0 1 0 6 】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、最大粒径は $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【 0 1 0 7 】

本発明に係るインクにおいては、色材濃度としては、インク全体の 1 質量% 乃至 1 0 質量% であることが好ましい。

【 0 1 0 8 】

本発明の活性光線硬化型インクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を

調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。また、保存安定性を改良する目的で、公知のあらゆる塩基性化合物を用いることができるが、代表的なものとして、塩基性アルカリ金属化合物、塩基性アルカリ土類金属化合物、アミンなどの塩基性有機化合物などがあげられる。また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

【 0 1 0 9 】

本発明のインクにおいては、25℃における粘度が7～50 mPa・sであることが、硬化環境（温度・湿度）に関係なく吐出が安定し、良好な硬化性を得るために好ましい。

【 0 1 1 0 】

本発明で用いることのできる記録材料としては、通常のコート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

【 0 1 1 1 】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが3

5 ～ 6 0 mN / m の広範囲の記録材料に良好な高精細な画像を形成できる。

【 0 1 1 2 】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作製効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録材料を使用する方が有利である。

【 0 1 1 3 】

次に、本発明の画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法においては、上記のインクをインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

【 0 1 1 4 】

（インク着弾後の総インク膜厚）

本発明では、記録材料上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が 2 ～ 2 0 μ m であることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が 2 0 μ m を越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・皺の問題だけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題が有るため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

【 0 1 1 5 】

尚、ここで「総インク膜厚」とは記録材料に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の 2 色重ね（2 次色）、3 色重ね、4 色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

【 0 1 1 6 】

（インクの吐出条件）

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを 3 5 ～ 1 0 0 $^{\circ}$ C に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に

大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは設定温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ である。

【0 1 1 7】

また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が $2 \sim 15 \text{ p l}$ であることが好ましい。

【0 1 1 8】

本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が $2 \sim 15 \text{ p l}$ のような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細画像が安定して形成出来る。

【0 1 1 9】

(インク着弾後の光照射条件)

本発明の画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後 $0.001 \text{ 秒} \sim 2.0 \text{ 秒}$ の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは $0.001 \text{ 秒} \sim 1.0 \text{ 秒}$ である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。

【0 1 2 0】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることが出来る。

【0 1 2 1】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後 $0.001 \sim 2.0 \text{ 秒}$ の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を

照射する方法も好ましい態様の 1 つである。活性光線の照射を 2 段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【 0 1 2 2 】

従来、UV インクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、光源の総消費電力が $1 \text{ kW} \cdot \text{h r}$ を超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光源を用いると、特に、シュリンクラベルなどへの印字では、記録材料の収縮があまりにも大きく、実質上使用出来ないのが現状であった。

【 0 1 2 3 】

本発明では、 $280 \text{ nm} \sim 320 \text{ nm}$ の波長領域に最高照度をもつ活性光線を用いることが好ましく、総消費電力が $1 \text{ kW} \cdot \text{h r}$ 以上の光源を用いても、高精細な画像を形成出来、且つ、記録材料の収縮も実用上許容レベル内に収められる。

【 0 1 2 4 】

本発明においては、更に活性光線を照射する光源の総消費電力が $1 \text{ kW} \cdot \text{h r}$ 未満であることが好ましい。総消費電力が $1 \text{ kW} \cdot \text{h r}$ 未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極管、LED などがあるが、これらに限定されない。

【 0 1 2 5 】

次いで、本発明のインクジェット記録装置（以下、単に記録装置という）について説明する。

【 0 1 2 6 】

以下、本発明の記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明の記録装置の一態様であり、本発明の記録装置はこの図面に限定されない。

【 0 1 2 7 】

図 1 は本発明の記録装置の要部の構成を示す正面図である。記録装置 1 は、ヘッドキャリッジ 2、記録ヘッド 3、照射手段 4、プラテン部 5 等を備えて構成される。この記録装置 1 は、記録材料 P の下にプラテン部 5 が設置されている。プラテン部 5 は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料 P を通過してきた

余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

【0128】

記録材料Pは、ガイド部材6に案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図1における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジ2を図1におけるY方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ2に保持された記録ヘッド3の走査を行なう。

【0129】

ヘッドキャリッジ2は記録材料Pの上側に設置され、記録材料P上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド3を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ2は、図1におけるY方向に往復自在な形態で記録装置1本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に往復移動する。

【0130】

尚、図1ではヘッドキャリッジ2がホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）、ライトイエロー（Ly）、ライトマゼンタ（Lm）、ライトシアン（Lc）、ライトブラック（Lk）、ホワイト（W）の記録ヘッド3を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ2に収納される記録ヘッド3の色数は適宜決められるものである。

【0131】

記録ヘッド3は、インク供給手段（図示せず）により供給された活性光線硬化型インク（例えばUV硬化インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録材料Pに向けて吐出する。記録ヘッド3により吐出されるUVインクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

【0132】

記録ヘッド3は記録材料Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録材料Pの他端まで移動するという走査の間に、記録材料Pにお

ける一定の領域（着弾可能領域）に対してUVインクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

【0133】

上記走査を適宜回数行ない、1領域の着弾可能領域に向けてUVインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録材料Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行なう。

【0134】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッド3からUVインクを吐出することにより、記録材料P上にUVインク滴の集合体からなる画像が形成される。

【0135】

照射手段4は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、ブラックライト、LED（light emitting diode）等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、水銀ランプもしくはブラックライトが好ましい。特に波長365nmの紫外線を発光する冷陰極管及びブラックライトが滲み防止、ドット径制御を効率よく行なえ、かつ、硬化の際の皺も低減でき好ましい。ブラックライトを照射手段4の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射手段4を安価に作製することができる。

【0136】

照射手段4は、記録ヘッド3がヘッド走査手段の駆動による1回の走査によってUVインクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置（UVインクジェットプリンタ）1で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

【0137】

照射手段 4 はヘッドキャリッジ 2 の両脇に、記録材料 P に対してほぼ平行に、固定して設置される。

【0 1 3 8】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド 3 全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段 4 と記録材料 P の距離 h_1 より、記録ヘッド 3 のインク吐出部 3 1 と記録材料 P との距離 h_2 を大きくしたり ($h_1 < h_2$)、記録ヘッド 3 と照射手段 4 との距離 d を離したり (d を大きく) することが有効である。又、記録ヘッド 3 と照射手段 4 の間を蛇腹構造 7 にすると更に好ましい。

【0 1 3 9】

ここで、照射手段 4 で照射される紫外線の波長は、照射手段 4 に備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。

【0 1 4 0】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

【0 1 4 1】

実施例 1

一般式〔I〕～〔III〕で表されるスルホニウム塩化合物である例示化合物 7、11、16、17、20 を、公知の方法に従って、硫酸中で置換されたジフェニルスルフィドとジフェニルスルホキシドの脱水縮合によって調製し、その後塩交換することにより得た。

【0 1 4 2】

実施例 2

《インク組成物の調製》

表 1 に記載の構成からなるインク組成物セット 1 (比較例) 及び表 2～5 に記載の構成からなるインク組成物セット 2～5 (本発明) を調製した。

【0 1 4 3】

【表 1】

インク 種類	インク組成(質量%)							
	色材		光重合性化合物			酸増殖剤	熱塩基 発生剤	光酸発生剤
			エポキシ化合物	オキセタン化合物				
				セロキシサイド	0XT-221			
インク組成物 セット1 (比較例)	K	色材1	5.0	24.0	65.0	1.0	0.01	比較化合物1
	C	色材2	2.5	23.5	70.0	1.0	0.01	3.0
	M	色材3	3.0	23.0	70.0	1.0	0.01	3.0
	Y	色材4	2.5	23.5	70.0	1.0	0.01	3.0
	W	色材5	5.0	24.0	65.0	1.0	0.01	5.0
	Lk	色材1	0.6	25.4	70.0	1.0	0.01	3.0
	Lc	色材2	0.8	25.2	70.0	1.0	0.01	3.0
	Lm	色材3	0.6	25.4	70.0	1.0	0.01	3.0
Ly	色材4	0.2	25.8	70.0	1.0	0.01	3.0	

【 0 1 4 4 】

【表 2】

インク組成物	インク種類	インク組成(質量%)						
		色材		光重合性化合物		酸増殖剤	熱塩基発生剤	光酸発生剤
		種類	添加量	エポキシ化合物	オキセタン化合物			
				セロキサイド	0XT-221			
インク組成物 セット 2 (本発明)	K	色材 1	5.0	24.0	65.0	1.0	0.01	5.0
	C	色材 2	2.5	23.5	70.0	1.0	0.01	3.0
	M	色材 3	3.0	23.0	70.0	1.0	0.01	3.0
	Y	色材 4	2.5	23.5	70.0	1.0	0.01	3.0
	W	色材 5	5.0	24.0	65.0	1.0	0.01	5.0
	Lk	色材 1	0.6	25.4	70.0	1.0	0.01	3.0
	Lc	色材 2	0.8	25.2	70.0	1.0	0.01	3.0
	Lm	色材 3	0.6	25.4	70.0	1.0	0.01	3.0
	Ly	色材 4	0.2	25.8	70.0	1.0	0.01	3.0

【0 1 4 5】

【表 3】

インク 種類	インク組成(質量%)									
	色材		光重合性化合物				酸増殖剤	塩基性 化合物	熱塩基 発生剤	光酸発生剤
			エポキシ化合物		オキセタン化合物					
			DAIMIC	オキセタン1	0XT-211	アクトレス 11				
インク組成物 セット 3 (本発明)	K 色材 1	5.0	8.0		35.0	43.9	3.0	0.01	0.1	5.0
	C 色材 2	2.5	8.0		30.0	53.4	3.0	0.01	0.1	3.0
	M 色材 3	3.0	8.0		30.0	52.9	3.0	0.01	0.1	3.0
	Y 色材 4	2.5	8.0		30.0	53.4	3.0	0.01	0.1	3.0
	W 色材 5	5.0	8.0		35.0	45.9	3.0	0.01	0.1	3.0
	Lk 色材 1	1.3	8.0		30.0	54.6	3.0	0.01	0.1	3.0
	Lc 色材 2	0.6	8.0		30.0	55.3	3.0	0.01	0.1	3.0
	Lm 色材 3	0.8	8.0		30.0	55.1	3.0	0.01	0.1	3.0
Ly 色材 4	0.6	8.0		30.0	55.3	3.0	0.01	0.1	3.0	

【0146】

【表 4】

インク 種類	インク組成(質量%)									
	色材		光重合性化合物				塩基性 化合物	熱塩基 発生剤	光酸発生剤	増感剤
			エポキシ化合物 エポリード	オキセタン2 OXI-221	オキセタン化合物					
					添加量					
K	色材1	5.0	5.0	20.0	63.8	0.1	0.1	例示化合物17	DBA	1.0
C	色材2	2.5	5.0	15.0	73.3	0.1	0.1	3.0		1.0
M	色材3	3.0	5.0	15.0	72.8	0.1	0.1	3.0		1.0
Y	色材4	2.5	5.0	15.0	73.3	0.1	0.1	3.0		1.0
W	色材5	5.0	5.0	20.0	65.8	0.1	0.1	3.0		1.0
Lk	色材1	1.3	5.0	15.0	74.6	0.1	0.1	3.0		1.0
Lc	色材2	0.6	5.0	15.0	75.2	0.1	0.1	3.0		1.0
Lm	色材3	0.8	5.0	15.0	75.1	0.1	0.1	3.0		1.0
Ly	色材4	0.6	5.0	15.0	75.2	0.1	0.1	3.0		1.0

【0147】

【表 5】

インク 種類	インク組成(質量%)												
	色材		光重合性化合物				酸増殖剤 化合物 2	塩基性 化合物 *5	熱塩基 発生剤 熱塩基 2	光酸発生剤 例示化合物 16 20	増感剤 CS7102		
			オキシセタン化合物										
			エポキシ化合物 アデカサイザ	オキシセタン 1	オキシセタン 3	OXI-211							
インク 組成物 セット 5 (本発明)	K	色材 1	5.0	8.0	20.0	34.9	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	C	色材 2	2.5	8.0	15.0	42.4	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	M	色材 3	3.0	8.0	15.0	41.9	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	Y	色材 4	2.5	8.0	15.0	42.4	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	W	色材 5	5.0	8.0	20.0	34.9	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	Lk	色材 1	1.3	8.0	15.0	43.6	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	Lc	色材 2	0.6	8.0	15.0	44.3	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
	Lm	色材 3	0.8	8.0	15.0	44.1	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0
Ly	色材 4	0.6	8.0	15.0	44.3	25.0	3.0	0.01	0.1	1.5	1.5	1.0	

【0148】

表 1 ～ 5 に記載の各インクと各化合物の詳細は、以下の通りである。

K : 濃ブラックインク

C : 濃シアンインク

M : 濃マゼンタインク

Y : 濃イエローインク

W : ホワイトインク

L k : 淡ブラックインク

L c : 淡シアンインク

L m : 淡マゼンタインク

L y : 淡イエローインク

色材 1 : C. I. pigment Black-7

色材 2 : C. I. pigment Blue-15:3

色材 3 : C. I. pigment Red-57:1

色材 4 : C. I. pigment Yellow-13

色材 5 : 酸化チタン (アナターゼ型 平均粒径 0.20 μ m)

比較化合物 1 : スルホニウム塩化合物 S-O 距離 = 0.1682 nm

例示化合物 7 : $X^- = PF_6^-$ S-O 距離 = 0.1695 nm

例示化合物 11 : $X^- = PF_6^-$ S-O 距離 = 0.1696 nm

例示化合物 16 : $X^- = PF_6^-$ S-O 距離 = 0.1696 nm

例示化合物 17 : $X^- = PF_6^-$ S-O 距離 = 0.1693 nm

例示化合物 20 : $X^- = PF_6^-$ S-O 距離 = 0.1695 nm

セロキサイド : セロキサイド 2021P ダイセル化学工業社製

OXT-211 : 東亜合成化学社製

OXT-221 : 東亜合成化学社製

DAIMIC : DAIMIC S300K エポキシ化大豆油 ダイセル化学社製

エポリード : エポリード PB3600 エポキシ化ポリブタジエン ダイセル化学社製

アデカサイザ : アデカサイザー O-130P エポキシ化大豆油 (FDA 認可)
旭電化工業社製

アクプレス 1 1 : 日本ケミックス社製

アクプレス 1 1 M : 日本ケミックス社製

C S 7 1 0 2 : ナフタレン誘導体 日本曹達社製

D B A : 川崎化成工業社製

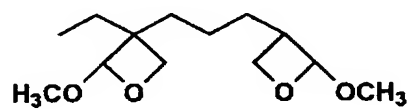
* 5 : N-エチルジエタノールアミン

* 6 : トリブチルアミン

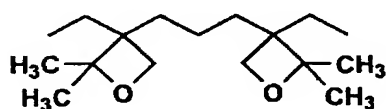
【 0 1 4 9 】

【 化 2 5 】

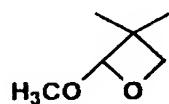
オキセタン1



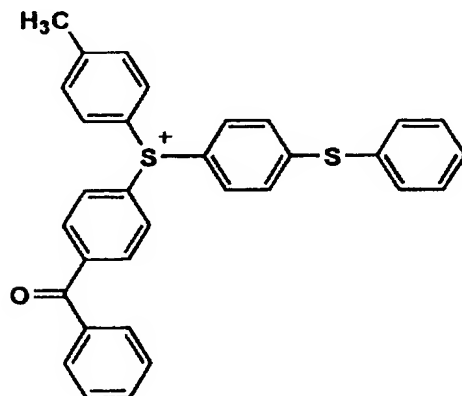
オキセタン2



オキセタン3



比較化合物1(スルホニウム塩化合物)



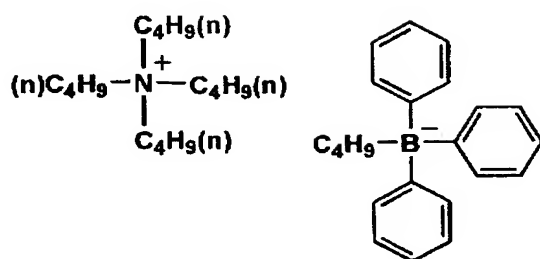
【 0 1 5 0 】

【 化 2 6 】

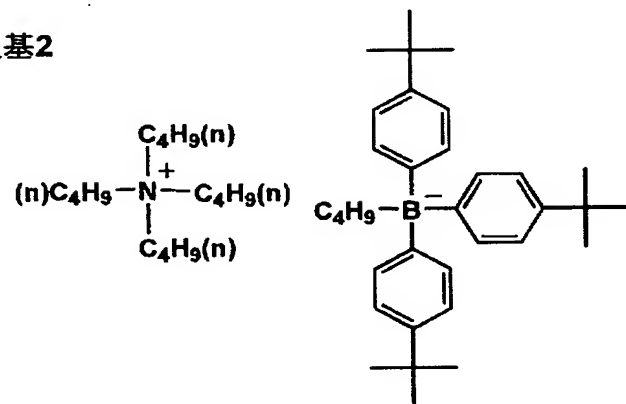
化合物2



熱塩基1



熱塩基2



【 0 1 5 1 】

《インクジェット画像形成方法》

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた図1に記載の構成からなるインクジェット記録装置に、上記調製した各インク組成物セットを装填し、表6に記載の各表面エネルギーを有する巾600mm、長さ1000mの長尺の各記録材料へ、下記の画像記録を連続して行った。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ

、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室インクタンクからヘッド部分まで断熱して50℃の加温を行った。ピエゾヘッドは、2～15 p l のマルチサイズドットを720×720 d p i の解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出した。着弾した後、試料に表6に記載の照射条件で硬化処理を行った。なお、試料1～8は、インク着弾後0.2秒後に照射を行い、試料9～20はインク着弾後0.1秒後に照射を行った。記録後、トータルインク膜厚を測定したところ、2.3～13 μ m の範囲であった。本発明でいう d p i とは、2.54 c m 当たりのドット数を表す。

【0152】

また、インクジェット画像の形成は、上記方法に従って、10℃、20% R H の環境下、25℃、50% R H の環境下及び32℃、80% R H の環境下でそれぞれ行った。

【0153】

なお、表6に記載の各記録材料の略称の詳細は、以下の通りである。

OPP : o r i e n t e d p o l y p r o p y l e n e

PET : p o l y e t h y l e n e t e r e p h t h a l a t e

シュリンクOPS : 市販のシュリンク用途の o r i e n t e d p o l y s t y r e n e

また、表6に記載の照射光源の詳細は、以下の通りである。

【0154】

照射光源1 : 120 W / c m のメタルハライドランプ (日本電池社製 M A L 400 N L 3 k W 電源)

照射光源2 : 冷陰極管 (ハイベック社製 光源消費電力1 k W ・ h r 未満)

照射光源3 : L E D (日亜化学工業社製の特注品 光源消費電力 : 1 k W ・ h r 未満)

また、表6に記載の照射方法の詳細は、以下の通りである。

【0155】

照射方法A : 記録ヘッド両端より、線光源で照射

照射方法B : 記録ヘッド両端より、線光源8本で照射

照射方法C：記録ヘッドの両端より、LED光源20個を用いて照射

【0156】

【表6】

試料 番号	インク セット 番号	記録材料		照射条件					備考	
		種類	表面 エネルギー mN/m	照射 光源 種類	照射 方法	記録 A 材料面上		照射光源条件		
						ピーク波長 (nm)	最高照度 mW/cm ²	ピーク波長 nm		エネルギー mJ/cm ²
1	1	OPP	38	1	A	365	650	365	180	比較例
2	1	PET	53	1	A	365	650	365	180	比較例
3	1	シュリンク OPS	39	1	A	365	650	365	180	比較例
4	1	シャスコート紙	吸水性材料	1	A	365	650	365	180	比較例
5	2	OPP	38	1	A	365	650	365	180	本発明
6	2	PET	53	1	A	365	650	365	180	本発明
7	2	シュリンク OPS	39	1	A	365	650	365	180	本発明
8	2	シャスコート紙	吸水性材料	1	A	365	650	365	180	本発明
9	3	OPP	38	2	B	310	10	310	33	本発明
10	3	PET	53	2	B	310	10	310	33	本発明
11	3	シュリンク OPS	39	2	B	310	10	310	33	本発明
12	3	シャスコート紙	吸水性材料	2	B	310	10	310	33	本発明
13	4	OPP	38	3	C	380	40	380	80	本発明
14	4	PET	53	3	C	380	40	380	80	本発明
15	4	シュリンク OPS	39	3	C	380	40	380	80	本発明
16	4	シャスコート紙	吸水性材料	3	C	380	40	380	80	本発明
17	5	OPP	38	3	C	380	40	380	80	本発明
18	5	PET	53	3	C	380	40	380	80	本発明
19	5	シュリンク OPS	39	3	C	380	40	380	80	本発明
20	5	シャスコート紙	吸水性材料	3	C	380	40	380	80	本発明

【0157】

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、下記の各評価を行った。なお、各評価は、上記3条件の印字環境について行った。

【0158】

(文字品質)

Y、M、C、K各色インクを用いて、目標濃度で6ポイントMS明朝体文字を印字し、文字のガサツキをルーペで拡大評価し、下記の基準に則り文字品質の評価を行った。

【0159】

◎：ガサツキなし

○：僅かにガサツキが見える

△：ガサツキが見えるが、文字として判別でき、ギリギリ使えるレベル

×：ガサツキがひどく、文字がかすれていて使えないレベル

(色混じり(滲み))

720dpiで、Y、M、C、K各色1dotが隣り合うように印字し、隣り合う各色dotをルーペで拡大し、滲み具合を目視観察し、下記の基準に則り色混じりの評価を行った。

【0160】

◎：隣り合うdot形状が真円を保ち、滲みがない

○：隣り合うdot形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△：隣り合うdotが少し滲んでいてdot形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル

×：隣り合うdotが滲んで混じりあっており、使えないレベル

以上により得られた各評価結果を、表7に示す。

【0161】

【表 7】

試料 番号	10℃、20%RH 環境		25℃、50%RH 環境		32℃、80%RH 環境		備考
	文字品質	色混じり	文字品質	色混じり	文字品質	色混じり	
1	○	○	△	○	×	△	比較例
2	○	○	○	△	△	×	比較例
3	○	○	○	○	×	×	比較例
4	○	○	○	△	×	×	比較例
5	○	○	○	○	△	○	本発明
6	○	○	○	○	○	△	本発明
7	○	○	○	○	○	○	本発明
8	◎	◎	○	○	○	○	本発明
9	○	◎	○	◎	○	◎	本発明
10	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
11	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
12	◎	○	◎	○	◎	○	本発明
13	○	◎	○	◎	○	◎	本発明
14	◎	○	◎	○	◎	○	本発明
15	○	◎	○	◎	○	◎	本発明
16	◎	○	◎	○	○	○	本発明
17	○	◎	○	◎	○	◎	本発明
18	◎	◎	◎	○	◎	○	本発明
19	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明

【0162】

表7より明らかなように、本発明の活性光線硬化型組成物を有するインクセットを用いた画像形成方法は、様々な記録材料に対して、文字品質に優れ、色混じりの発生もなく、高精細な画像を記録することができることが分かる。

【0163】

【発明の効果】

本発明により、様々な印字環境下においても、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができる活性光線硬化型組成物、活性光線硬化型インクとそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の記録装置の要部の構成を示す正面図である。

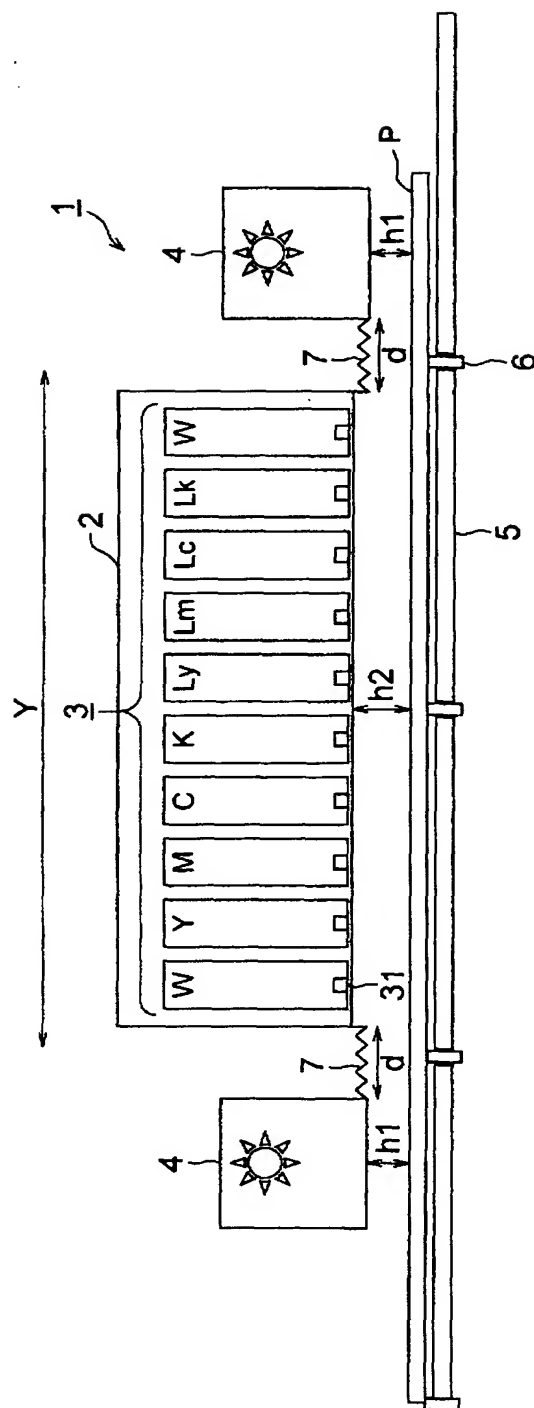
【符号の説明】

- 1 記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録ヘッド
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- P 記録材料

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

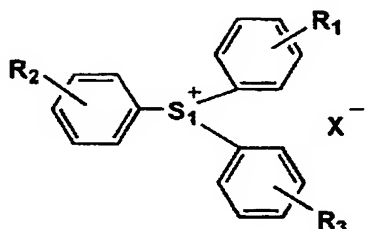
【要約】

【課題】 本発明の目的は、様々な環境下でも、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を記録できる活性光線硬化型組成物、活性光線硬化型インク、画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

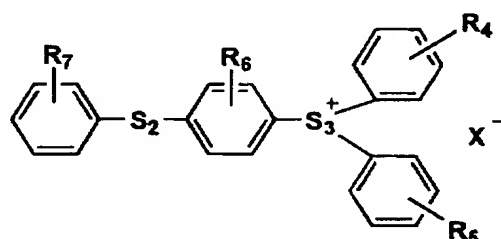
【解決手段】 光酸発生剤が、下記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることを特徴とする活性光線硬化型組成物。

【化1】

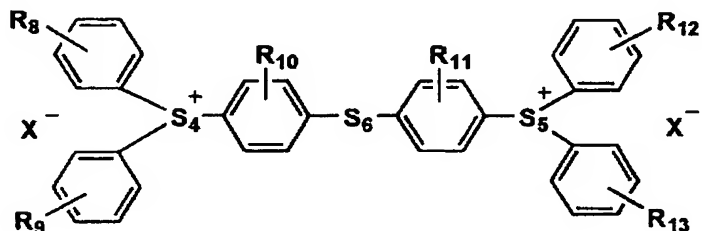
一般式〔I〕



一般式〔II〕



一般式〔III〕



〔式中、 $R_1 \sim R_{13}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_4 \sim R_7$ 、及び $R_8 \sim R_{13}$ が同時に水素原子を表すことはない。 S_1 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、 S_3 原子と隣接C原子との結合距離の最大値、及び S_4 、 S_5 原子と隣接C原子との結合距離の最大値が、いずれも0.1686～0.1750nmである。Xは、非求核性のアニオン残基を表す。〕

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 6 4 8 1	
受付番号	5 0 2 0 1 3 0 5 7 4 1	
書類名	特許願	
担当官	第二担当上席	0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 3 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月 2日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社